

I MATERIALI CERAMICI DA COSTRUZIONE DI CAMERINO, MACERATA(***)

INDICE

| | |
|---|---------|
| RIASSUNTO | pag. 83 |
| ABSTRACT | " 83 |
| INTRODUZIONE | " 83 |
| MATERIALI | " 84 |
| METODI E DATI ANALITICI | " 84 |
| Osservazioni al microscopio polarizzatore | " 84 |
| Analisi diffrattometrica ai RX (XRD) | " 84 |
| Analisi chimiche e determinazioni geochimiche | " 87 |
| DISCUSSIONE E CONCLUSIONI | " 87 |
| BIBLIOGRAFIA | " 88 |

RIASSUNTO

Sono stati studiati gli aspetti mineralogico - petrografici e geochimici di campioni di laterizio della città di Camerino (MC). I materiali, prodotti certamente con argille locali facilmente reperibili e di buona qualità, sono stati prelevati da edifici storici di età compresa tra il XVI sec. e l'attuale.

In particolare sono state effettuate osservazioni al microscopio ottico, analisi diffrattometriche ai RX (XRD), analisi chimiche con la determinazione degli ossidi principali e degli elementi in tracce tramite XRF.

Le sezioni sottili dei campioni prelevati, realizzate comprendendo sempre la porzione esterna esposta agli agenti esogeni, hanno evidenziato una massa amorfa più o meno sviluppata con, immersi, "clasti" di varia natura.

Nell'ambito di questi ultimi, sono constatate differenze attribuibili essenzialmente alle condizioni termiche di cottura a cui sono stati sottoposti.

La XRD ha permesso di riconoscere, tra le fasi di neoformazione: diopside, ematite, gehlenite, wollastonite ed un notevole contenuto di plagioclasio.

Infine sono stati effettuati confronti tra i risultati delle analisi dei materiali ceramici con quelli delle argille utilizzate in passato per la loro produzione.

ABSTRACT

Briches and tiles from historical and present buildings in Camerino city (Macerata -Italy) have been characterised by several methods (optical microscopy, X-ray powder diffraction, X-ray fluorescence).

Have formed phases were identified by XRD: diopside,

hematite, gehlenite, wollastonite and plagioclase in large amount. Their occurrence is related to the thermal condition of firing.

The determination of the trace elements in bricks and also several champs from the Camerino area has allowed to identify the original quarries of the raw material.

PAROLE CHIAVE: Ceramica, laterizi, Appennino Umbro - Marchigiano, Camerino, Marche.

KEY WORDS: Pottery, bricks, Umbrian - Marcheann Appennines, Camerino, Marche.

INTRODUZIONE

La prima segnalazione documentata di produzioni ceramiche legate alla città di Camerino risale al 1407, anno in cui viene citata la presenza a Fabriano di un vasaio di nome Andreuccio Pucci alias Cantelli da Camerino. Successivamente in un contratto del 2 febbraio 1475 si ha l'indicazione della vendita di "*unam pilam seu instrumentum actum ad macinandum sive molendum colores vasariorum*" effettuata da Mariano di Giovanni da Camerino a certo Gerardo di Benedetto da Matelica.

Di un certo interesse è il documento del 20 Agosto 1500 in cui Martino da Bovigliana, fattore del Signore Giulio Cesare Varano da Camerino, concede al Maestro Domenico di Giacomo da Ancona, vasaio abitante ad Esanatoglia, il permesso di cavare terra idonea a fare vasi nel Ducato Varanesco.

Da queste testimonianze si deduce che i materiali argillosi rinvenibili nei dintorni della città di Camerino ben si prestavano alla realizzazione di prodotti ceramici di un certo pregio.

Se tali materiali erano adatti a produzioni di vasellame, lo erano certamente, a maggior ragione, per la produzione di ceramiche da costruzione: mattoni, elementi di copertura, elementi di tubazioni ecc., che insieme a conci di "pietra arenaria" costituiscono attualmente le strutture murarie della città. In una pubblicazione del 1880 si è avuta già una evidenziazione che il materiale argilloso del camerinese era di ottima qualità per procedere alla realizzazione di stoviglie (DE BOSNIASKI, 1880).

Secondo dati del 1887 - 88 vi era, nel territorio comunale, una notevole produzione di laterizi, fabbricati da sette fornaci da mattoni. Tale sviluppo, forse motivato anche dalle necessità della ricostruzione dopo il grave terremoto del 28 luglio 1799, si arrestò definitivamente nel 1984 quando chiudeva l'ultima fornace Hoffman per laterizi situata in contrada le Mosse (Fig. 1).

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, - Università di Camerino.

(**) Dipartimento. di Scienze della Terra - Università della Calabria.

(***) Lavoro svolto con il contributo 60% dell'Università di Camerino (responsabile Prof. P. Mattias).



Fig.1 - Fornace Hoffman di località Le Mosse a NE di Camerino (foto degli anni '30).

Un panorama molto ampio sulle produzioni regionali si hanno nelle pubblicazioni di PACIARONI (1987) e di MATTIONI (1993), in cui la ceramica viene posta in relazione con le rimanenti attività produttive delle Marche.

Lo scopo del presente lavoro è quello di fornire una caratterizzazione mineralogico - petrografica e geochemica dei materiali ceramici, appartenenti ad alcuni edifici della città realizzati in varie epoche storiche, evidenziandone le condizioni di preparazione e cottura nonché lo stato conservativo.

La campionatura è stata estesa anche a due elementi di laterizio di recente realizzazione allo scopo di evidenziare eventuali differenze attribuibili alle moderne tecniche di fabbricazione e cottura.

I risultati ottenuti infine sono stati posti a confronto con i dati relativi alla materia prima naturale "argille per uso ceramico" di Camerino già oggetto di analisi in un precedente lavoro (CROCKETTI *et alii*, 1995).

MATERIALI

Nella tab. 1 si riporta l'ubicazione della campionatura dei frammenti di laterizio che ha interessato alcuni edifici storici.

Tab. 1 - Campioni di laterizio

| Camp. Ubicazione | Età(sec.) |
|---|-----------|
| 1L =Lato nord Chiesa "Madonna delle Carceri" | XVI° |
| 2L =Lato ovest Chiesa "Madonna delle Grazie" | XVII° |
| 3L =Lato sud-ovest Chiesa "S. Venanzio" | XIX° |
| 4L =Lato nord Chiesa del Duomo | XIX° |
| 5L =Lato ovest Chiesa di S. Filippo | XVIII° |
| 6L =Lato nord-est muraglione interno de "La Rocca" | XVI° |
| 7L =Coppo di edificio civile di recente fabbricazione * | XX° |
| 8L =Mattone di edificio di recente edificazione * | XX° |

*elementi realizzati nella metà degli anni '70 dall'ultima fornace attiva della città.

METODI E DATI ANALITICI

Osservazioni al microscopio polarizzatore

Dai frammenti raccolti sono state preparate sezioni sottili per l'esame al microscopio polarizzatore in luce trasmessa.

Dalle osservazioni si è evidenziato che i materiali generalmente mostrano una pasta di fondo rosso - brunastra da isotropa a finemente birfrangente, in cui risultano immersi granuli di quarzo a granulometria più o meno fine ove i frammenti di maggiori dimensioni risultano caratterizzati anche da spigoli vivi. E' stata inoltre accertata la presenza di granuli costituiti da chamotte caratterizzati in genere da elementi con granulometrie più grossolane (Figg. 2 - 5).

In alcuni campioni è stato inoltre possibile riconoscere la presenza di gusci di microfossili notevolmente "metamorfosati" dalle temperature di cottura, a cui sono stati sottoposti gli impasti argillosi.

Nella pasta di fondo talora risaltano cristalli allungati di illite e/o sericite isoorientati dai processi di lavorazione; essi sono facilmente riconoscibili perchè incolore, con la presenza costante di una evidente sfaldatura e ad N + hanno colori di interferenza spesso iridescenti con estinzione retta e / o parallela.

Sono pure presenti cristalli opachi dalla caratteristica colorazione rossa attribuibili ad ematite.

Analisi diffrattometrica ai RX (XRD)

Tutti campioni raccolti sono stati analizzati mediante diffrattometria ai RX seguendo le tecniche e le indicazioni già descritte per tale tipo di materiali a cui si rimanda (MATTIAS *et alii*, 1993).

Le fasi cristalline di neoformazione dei prodotti ceramici sono state identificate nei tracciati diffrattometrici mediante la presenza dei rispettivi picchi caratteristici.

Per il diopside sono risultati diagnostici i picchi: 2.99 Å, 2.53 Å e 2.89 Å; per l'ematite il picco di 2.69 Å; per la gehlenite i picchi 2.85 Å, 1.75 Å e 3.07 Å.

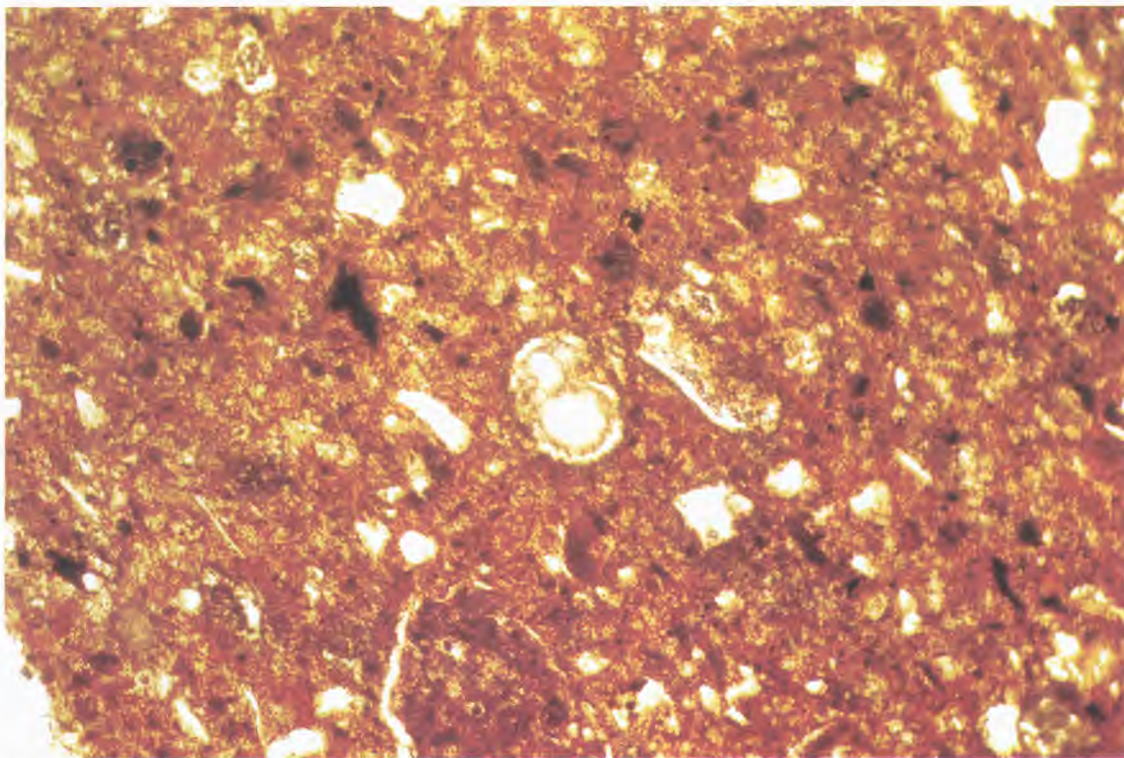


Fig. 2 - Osservazioni al microscopio ottico a N ||; sezione sottile (camp. 1L; x 30). Tipica visione dell'impasto di laterizio, in cui si osserva l'allineamento degli elementi smagranti provocato dal processo di preparazione; si notano anche lamelle micacee che seguono lo stesso andamento. Nella massa di fondo sono presenti numerosi elementi opachi.

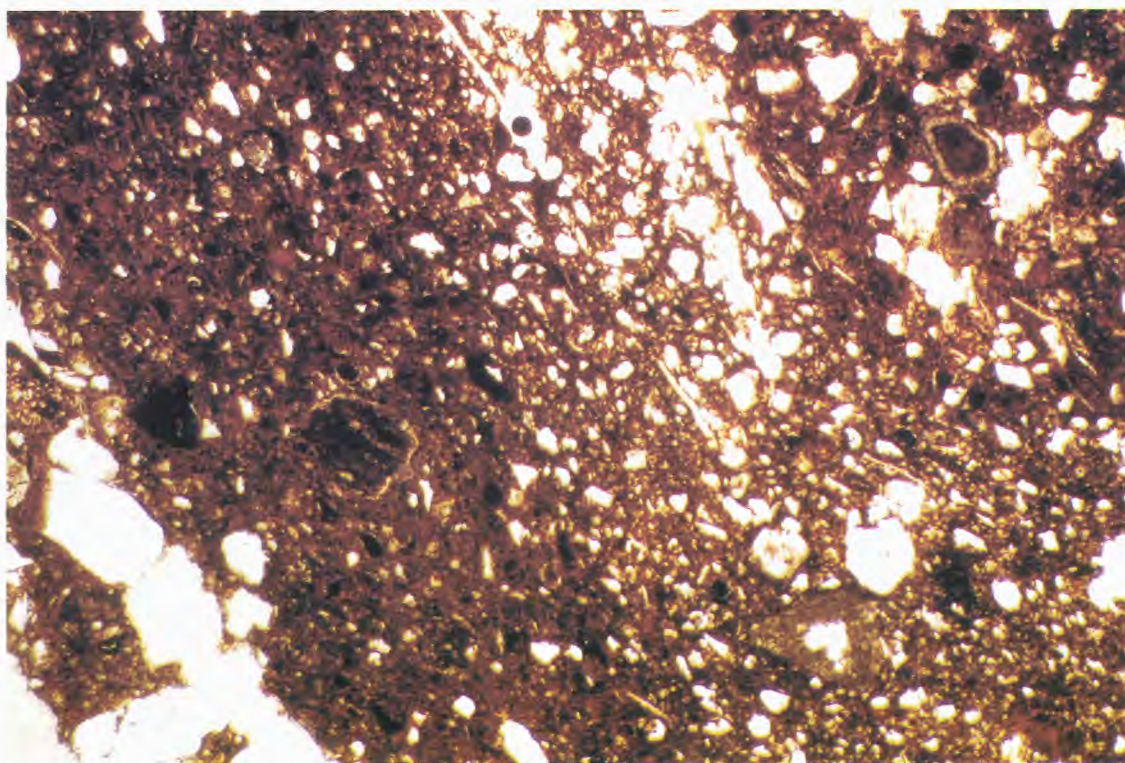


Fig. 3 - Osservazioni al microscopio ottico a N ||; sezione sottile (camp. 1L; x 15). Nella massa di fondo del laterizio si ha una distribuzione alquanto omogenea degli elementi smagranti costituiti essenzialmente da quarzo e di elementi opachi.

L'ercinite, solo in tracce, è stata individuata mediante i picchi a 1.43 Å e 2.02 Å poichè gli altri picchi sono risultati sovrapposti da quelli di altre fasi, in particolare il 2.45 Å è risultato ricoperto dal picco del quarzo. Per la woll-

stonite sono risultati significativi i picchi 3.51 Å e 2.17 Å, dato che gli altri picchi a 2.98 Å e 3.31 Å non sono distinguibili a causa della contemporanea presenza di diopside (2.99 Å) e quarzo (3.34 Å). Il plagioclasio di neoforma-

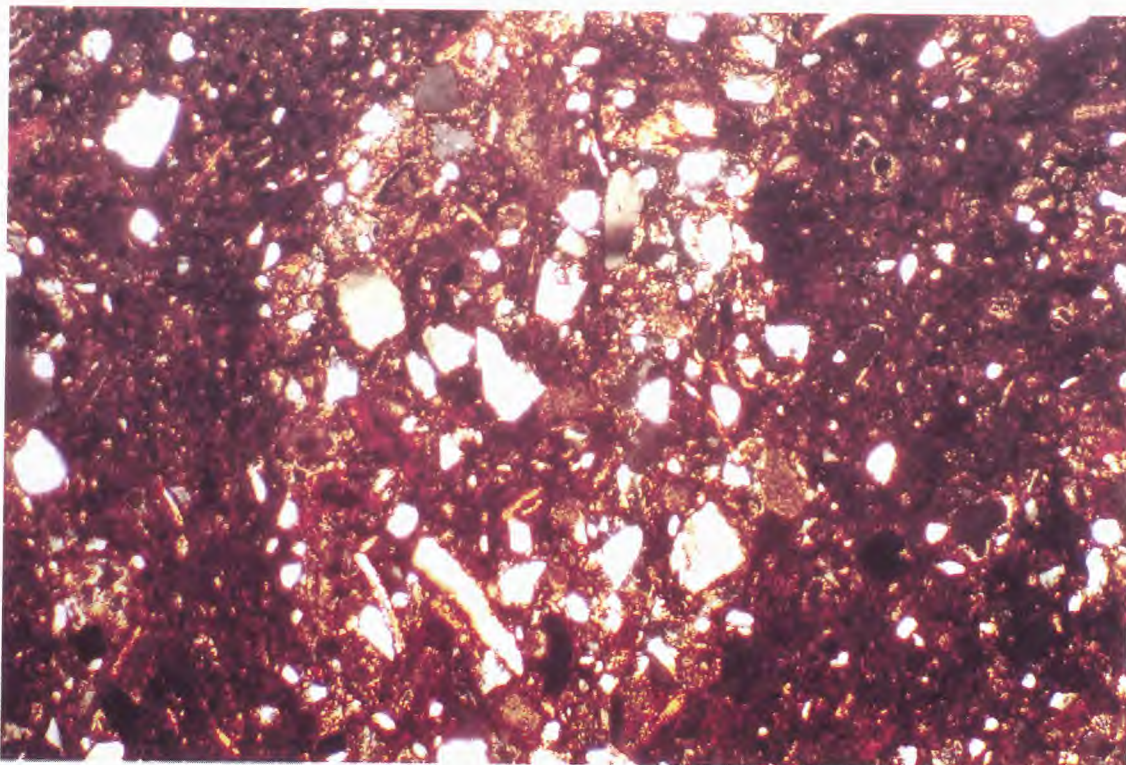


Fig. 4 - Osservazioni al microscopio ottico a N +; sezione sottile (camp. 1L; x 15). Nucleo di laterizio riutilizzato, come smagrante, per la preparazione del nuovo impasto ceramico.

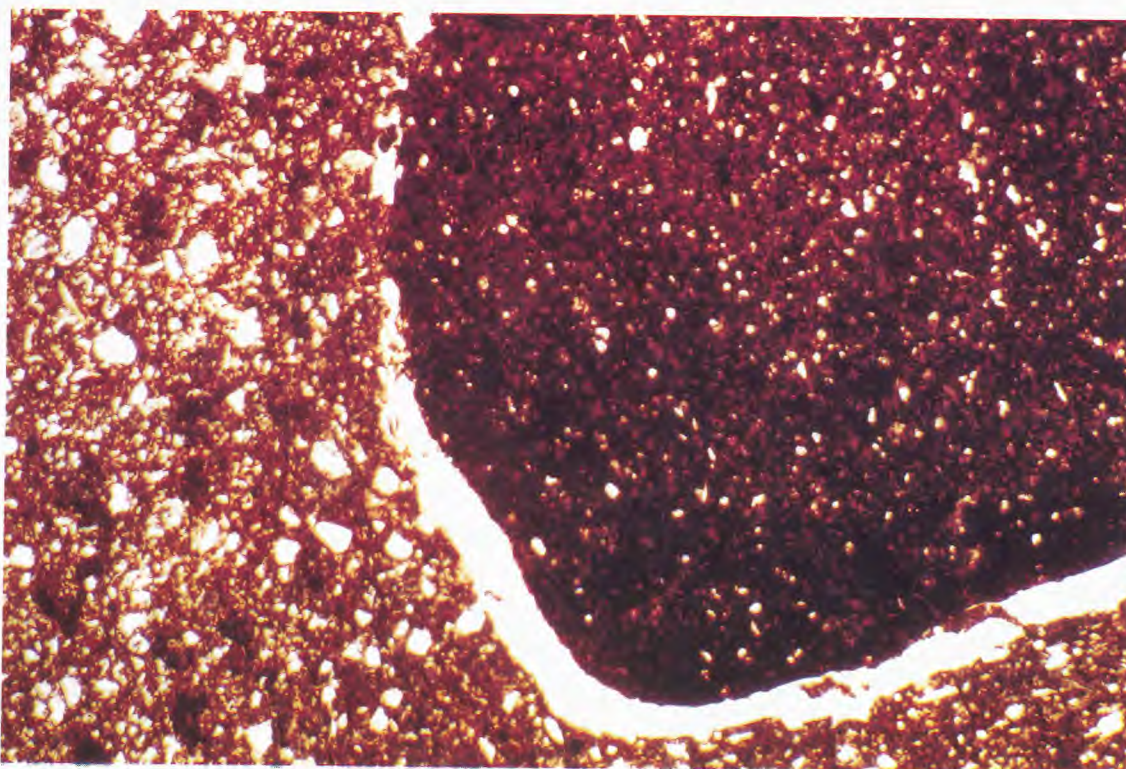


Fig.5 - Osservazioni al microscopio ottico a N ||; sezione sottile (camp. 8L; x 15). Nucleo di laterizio riutilizzato per la preparazione del nuovo impasto ceramico.

zione è stato evidenziato dal picco a 3.18 - 3.20 Å generalmente molto allargato (ROBIE & WÄLDBAUM, 1968; BARAHONA *et alii*, 1985; CAPEL *et alii*, 1985). I dati ottenuti sono esposti nella tabella 2.

In tutti i campioni è stata notata sostanza vetrosa, messa in evidenza dall'andamento parabolico del fondo dei tracciati diffrattometrici (PICON, 1973; PICON, 1975; JORNET, 1982; MAGGETTI e HEIMAN, 1979). Infine nei

Tab. 2 - Fasi cristalline presenti nei campioni di laterizio

| Camp. | Qz | Il | Pl | K-Fd | Ca | Di | Ge | Em | He | Wo |
|-------|-----|----|----|------|----|----|----|----|----|----|
| 1L | +++ | + | + | + | + | + | + | + | tr | tr |
| 2L | +++ | tr | ++ | tr | + | + | + | + | tr | ? |
| 3L | +++ | - | ++ | + | + | + | - | + | tr | ? |
| 4L | ++ | - | ++ | + | + | + | + | + | tr | tr |
| 5L | +++ | + | + | ? | ++ | ? | + | + | + | tr |
| 6L | ++ | - | ++ | + | + | ++ | - | + | ? | tr |
| 7L | +++ | - | ++ | ++ | tr | + | + | + | ? | ? |
| 8L | +++ | - | ++ | tr | tr | + | + | + | + | - |

Abbreviazioni: Qz = quarzo; Il = illite e / o sericite; Pl = plagioclasio; K-Fd = feldspato potassico; Ca = calcite; Di = diopside; Ge = gehlenite; Em = ematite; He = ercinite; Wo = wollastonite.

campioni 4L, 5L e 7L sono state riconosciute tracce di gesso di neoformazione.

Analisi chimiche e determinazioni geochimiche

Le analisi chimiche sono state effettuate mediante XRF sul materiale tal quale, dopo riscaldamento a 950°C fino al raggiungimento del peso costante ed avendo cura di evitarne la possibile ricarbonatazione durante la fase di raffreddamento.

In tabella 3 sono riportati i valori dei principali ossidi ed i dati relativi a taluni elementi in tracce.

Tab. 3 - Analisi chimiche dei campioni di laterizio

| Camp. | 1L | 2L | 3L | 4L | 5L | 6L | 7L | 8L |
|--------------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 50.25 | 52.81 | 44.77 | 50.03 | 43.36 | 50.93 | 53.02 | 53.90 |
| TiO ₂ | 0.70 | 0.71 | 0.55 | 0.69 | 0.58 | 0.67 | 0.72 | 0.72 |
| Al ₂ O ₃ | 13.99 | 14.32 | 12.64 | 13.51 | 12.34 | 13.63 | 14.28 | 14.44 |
| Fe ₂ O ₃ | 6.50 | 6.33 | 4.76 | 6.29 | 2.79 | 6.14 | 6.64 | 6.63 |
| FeO | 0.25 | 0.31 | 0.29 | 0.24 | 2.25 | 0.20 | 0.28 | 0.25 |
| MnO | 0.11 | 0.09 | 0.08 | 0.09 | 0.08 | 0.10 | 0.12 | 0.11 |
| MgO | 3.51 | 3.19 | 3.46 | 3.78 | 3.49 | 3.84 | 3.95 | 4.25 |
| CaO | 14.96 | 13.52 | 10.31 | 15.27 | 15.70 | 15.55 | 14.86 | 14.56 |
| Na ₂ O | 0.80 | 0.80 | 0.91 | 1.00 | 0.81 | 0.78 | 0.92 | 0.86 |
| K ₂ O | 2.36 | 2.40 | 1.82 | 2.29 | 2.31 | 2.10 | 2.46 | 2.50 |
| P ₂ O ₅ | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.26 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.11 |
| p.a.f. | 6.45 | 5.38 | 20.27 | 6.56 | 16.18 | 5.95 | 2.65 | 1.68 |
| TOT. | 100.01 | 99.98 | 99.99 | 100.01 | 100.01 | 100.00 | 100.02 | 100.01 |
| V | 122 | 110 | 121 | 102 | 112 | 117 | 129 | 123 |
| Cr | 175 | 191 | 208 | 192 | 220 | 158 | 226 | 219 |
| Ni | 87 | 89 | 95 | 92 | 101 | 73 | 100 | 98 |
| Rb | 140 | 145 | 137 | 134 | 131 | 116 | 137 | 135 |
| Sr | 430 | 361 | 556 | 486 | 473 | 432 | 394 | 381 |
| Y | 33 | 33 | 31 | 30 | 33 | 27 | 32 | 31 |
| Zr | 157 | 157 | 157 | 145 | 161 | 127 | 158 | 150 |
| Nb | 18 | 17 | 16 | 12 | 14 | 14 | 16 | 15 |
| Ba | 493 | 417 | 387 | 311 | 396 | 339 | 352 | 353 |
| La | 37 | 34 | 40 | 30 | 34 | 34 | 29 | 41 |
| Ce | 83 | 63 | 62 | 70 | 78 | 55 | 53 | 75 |

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Il complesso dei risultati delle analisi eseguite hanno permesso di caratterizzare, dal punto di vista mineralogico - petrografico e geochimico, la ceramica da

costruzione utilizzata in diverse periodi storici per la realizzazione, di edifici e monumenti, della città di Camerino.

L'utilizzo di materiale argilloso locale per la realizzazione dei manufatti è stato verificato mediante confronto della composizione mineralogica e dei quantitativi degli elementi maggiori e minori.

In particolare sono state prese in considerazione le composizioni mineralogiche di 17 campioni di "argille per uso ceramico di Camerino" oggetto di analisi in un precedente lavoro (CROCETTI *et alii*, 1995) e caratterizzate

da una presenza di fasi abbastanza omogenee e compatibili con il risultato dei processi di cottura.

Infatti sia l'elevato contenuto medio (superiore al 20%) in calcite che la presenza quasi costante, anche se non abbondante, di dolomite nelle argille, ben si accordano con le partecipazioni tra le fasi di neoformazione, nelle ceramiche, di silicati calcici e magnesiaci anidri, oltre che di calcite molto probabilmente ricristallizzata durante il processo di raffreddamento.

Anche i limitati contenuti di sericite e/o illite, osservati in taluni campioni, sottoposti a cottura ben si inquadrano con il prevalere di questa fase con oltre il 50% nella composizione fillosilicatica (circa 60%) dei campioni naturali.

Un'ulteriore conferma sull'origine della materie prime è stata fornita anche dai valori degli elementi in tracce espressi in ppm.

L'andamento della relazione tra i contenuti medi dei principali elementi ricavati dai campioni di argilla e dai campioni di laterizio con i relativi valori della deviazione standard, sono esposti in Tab. 4.

Una prima considerazione che si ricava è che nei

Tab. 4 - Medie degli elementi in tracce calcolate su 8 campioni di laterizi e su 17 campioni di argilla (dati ripresi da CROCETTI *et alii*, 1995) con le relative deviazioni standard e percentuale

| | L A T E R I Z I | | | A R G I L L E | | |
|----|-----------------|---------|------------|---------------|---------|------------|
| | Media | Dev.St. | Dev.St.(%) | Media | Dev.St. | Dev.St.(%) |
| V | 117 | 9 | 7.7 | 128 | 12 | 9.3 |
| Cr | 199 | 24 | 12.1 | 148 | 12 | 8.1 |
| Ni | 92 | 9 | 9.8 | 66 | 8 | 12.1 |
| Rb | 134 | 9 | 6.7 | 124 | 13 | 10.4 |
| Sr | 439 | 64 | 14.6 | 410 | 56 | 13.6 |
| Y | 31 | 2 | 6.4 | 30 | 2 | 6.6 |
| Zr | 151 | 11 | 7.3 | 134 | 9 | 6.7 |
| Nb | 15 | 2 | 13.3 | 17 | 4 | 23.5 |
| Ba | 381 | 57 | 15.0 | 351 | 63 | 17.9 |
| La | 35 | 4 | 11.4 | 32 | 5 | 15.6 |
| Ce | 67 | 11 | 16.4 | 64 | 8 | 12.5 |

laterizi tutti gli elementi mostrano valori medi superiori a quelli presenti nei materiali argillosi. Tuttavia quanto sopra deve essere riferito, in pratica, solo al Cr e Ni poiché negli altri le variazioni possono rientrare nell'ambito delle deviazioni standard; fanno eccezione il V e Nb che risultano con medie più elevate nell'ambito delle argille. Complessivamente si ha una forte analogia fra la partecipazione degli elementi in tracce del materiale argilloso e dei reperti ceramici.

A riguardo poi degli incrementi, questi possono essere spiegati con i processi di depurazione a cui vengono sottoposte le argille nelle iniziali fasi di lavorazione, che prevedono la separazione delle frazioni più grossolane mediante spappolamento in acqua e successiva decantazione (FABBRI, 1994).

Per la determinazione delle condizioni di cottura dei materiali, si è posta l'attenzione sui dati ottenuti dalla XRD (Tab. 2).

In tutti i campioni sono presenti fasi caratteristiche di alta temperatura (diopside, wollastonite e gehlenite) e sostanza vetrosa pertanto si possono ragionevolmente supporre temperature di cottura > 900°C (BARAHONA *et alii*, 1985; CAPEL *et alii*, 1985). Solo il campione 5 L, che ha mostrato i più alti quantitativi di calcite accompagnati dalla presenza di sericite e/o illite e dalla totale assenza di diopside, è stato sottoposto ad una temperatura di cottura inferiore rispetto agli altri, stimabile intorno a 800°C (MAGGETTI & HEIMAN, 1979; ROBIE & WALDBAUM, 1968).

Più in particolare i campioni 3L e 4L (XIX°sec.), 7L e 8L (di recente realizzazione) hanno mostrato la contemporanea abbondanza di plagioclasio di neoformazione accompagnata dalla totale assenza di illite che fanno supporre temperature di cottura > 950°C (BARAHONA *et alii*, 1985; CAPEL *et alii*, 1985). Questi materiali infatti, più recenti sono stati sicuramente realizzati con sistemi di cottura più perfezionati (fornaci Hoffman).

Un cenno a parte merita il campione 6L appartenente al muraglione interno de "La Rocca" (XVI sec.), esso infatti mostra le stesse caratteristiche dei campioni precedenti con temperature di cottura molto elevate. Questo fatto si può interpretare o attribuendo il campione ad un settore ristrutturato in una fase successiva alla realizzazione dell'opera oppure si può ipotizzare che all'epoca della costruzione si adottavano tecniche più accurate

per la preparazione di materiali utilizzati in tipologie edilizie difensive.

Come è noto i diversi minerali che costituiscono un'argilla mostrano differenti comportamenti in relazione alle variazioni di temperatura a cui possono essere sottoposti durante un processo di cottura; all'aumentare della temperatura, ad esempio, i fillosilicati ed i carbonati (calcite e dolomite) vengono distrutti mentre si vengono a formare nuove fasi come diopside, wollastonite, gehlenite, ecc. La composizione iniziale di un'argilla avrà perciò un'influenza decisiva sulle modificazioni prodotte durante il riscaldamento e sulla conseguente formazione delle fasi di alta temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- BARAHONA E., HUERTAS F., POZZUOLI A., LINARES J. (1985) - *Firing Properties of Ceramic Clays from Granada Province, Spain*. Miner. Petrog. Acta, 29-A, 563 - 575, Bologna.
- CAPEL G., HUERTAS F., LINARES J. (1985) - *High temperature reactions and use of bronze age pottery from La Mancha, central Spain*. Miner. Petrog. Acta, 29-A, 563 - 575, Bologna.
- CROCETTI G., MATTIAS P., BARRESE E. (1995) - *Caratteristiche mineralogico - petrografiche delle "argille per uso ceramico" di Camerino (MC) - Appennino umbro - marchigiano*. Studi Geologici Camerti, 13, 139 - 148, Camerino.
- DE BOSNIASKI S. (1880) - *Le argille da stoviglie nel Camerinese*. Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat., 2, 220 - 221, Pisa.
- FABBRI B. (1994) - *Valutazione del grado di purificazione delle argille per ceramica ad impasto raffinato*. Le Scienze della Terra e l'Archeometria. Giornata di studio, 21 aprile 1994. IV Settimana della Cultura Scientifica, 31 - 33, Bologna.
- JORNET A. (1982) - *Analyses mineralogique et chimique de la céramique romaine suisse à enduit brillant*. Thèse. Fac Sc., Univ. de Fribourg-Suisse, pp.226, Fribourg.
- MAGGETTI M., HEIMAN R. (1979) - *Bildung und Stabilität von Gehlenit in römischer Feinkeramik*. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 59, 3, 413-417.
- MATTIAS P., CROCETTI G., BARRESE E. (1993) - *Le "argille ceramiche" di Arcevia (Ancona)*. Miner. Petrogr. Acta, 36, 171 - 191, Bologna.
- MATTIONI R. (1993) - *L'avventura dell'industria. Manifatture tra 800 e 900 nell'alto Maceratese*. Cassa Rurale ed Artigiana di Casavecchia - Pieve Torina. Tip.Mierma, pp.118.
- PACIARONI R. (1987) - *Macerata e il suo territorio (l'economia)*. Pubblic. a cura della CARIMA (Cassa di Risparmio della Prov. di Macerata). Federico Motta Ed., pp.232. Milano.
- PICON M. (1973) - *Introduction à l'étude technique des céramique sigillées de Lezoooux*. Université de Dijon, Centre de Recherches des Céramiques Sigillées de Romaines, Dijon.
- PICON M. (1975) - *Ceramique antique et détermination des provenances*. Les dossier de l'Archeologie, 9, 85-92.
- ROBIE R.A., WALDBAUM D.R. (1968) - *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 289.15°K and one Atmosphere pressure and higher temperatures*. Geol. Surv. Bull. 1259, 1 - 256.